

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-255610

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
4/40			4/40	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-58800

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 小林 直哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

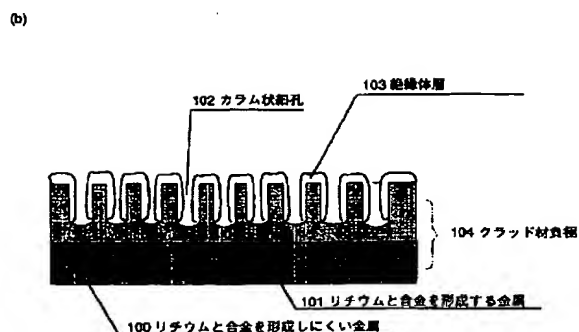
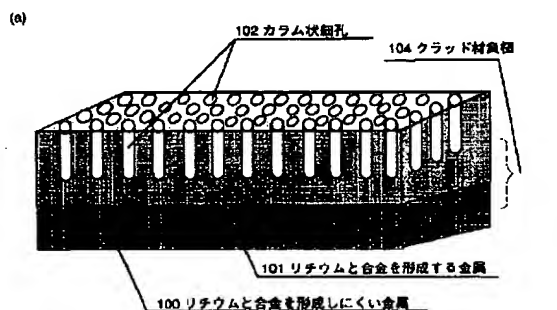
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 サイクル寿命が長く、かつ、エネルギー密度の高い、負極活物質がリチウムから構成される二次電池を提供する。

【構成】 少なくとも、負極、セパレータ、正極、電解質、集電電極、電池ケースから構成された二次電池において、前記負極が、少なくともリチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しにくい金属のクラッド材から構成され、リチウムと合金を形成する金属側が電解質と接触しており、かつ電解質と接触するその表面にはカラム状の細孔が形成されており、その最表面は絶縁体層で被覆されていることを特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

## 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも負極、セパレータ、正極、電解質、集電電極、電池ケースから形成された二次電池において、負極が少なくともリチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しにくい金属のクラッド材から構成され、リチウムと合金を形成する金属側が電解質と接触しており、かつ電解質と接触するその表面にはラム状の細孔が形成されており、その最表面は絶縁体層で被覆されている、ことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 上記リチウムと合金を形成する金属が元素の周期表の2A族元素、3A族元素、4A族元素、2B族元素から選択される一種以上の元素から成ることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 上記リチウムと合金を形成しにくい金属が1B族元素、4B族元素、5B族元素、6B族元素、8族元素から選択される一種以上の元素から成ることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 上記リチウムと合金を形成する金属が、アルミニウム又はアルミニウム合金であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 上記リチウムと合金を形成しにくい金属が、銅、ニッケル、鉄、チタン、タングステン、モリブデン、クロム、白金から選択される一種以上元素から構成されることを特徴とする請求項3記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 上記アルミニウム合金が元素の周期律表2A族元素、すなわちアルカリ土類金属元素から選択される一種以上の元素を含有することを特徴とする請求項4記載の二次電池。

【請求項7】 上記絶縁体層が金属酸化物若しくは金属ハロゲン化合物若しくは炭酸化合物を含有していることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項8】 上記金属酸化物または金属フッ化物が、少なくとも酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウムから選択される一種以上化合物から成ることを特徴とする請求項7の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二次電池に係る。より詳細には、充放電の繰り返しによって発生するリチウムのデンドライトを抑えた二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、大気中に含まれるCO<sub>2</sub>ガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じると予測されている。このため、CO<sub>2</sub>ガスを多量に排出する火力発電所は、新たに建設することが難しくなっている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、夜間電力を一般家庭に

## 2

設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。また、大気汚染物質を排出しないという特徴を有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話などのポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

10 【0003】 上記小型・軽量で高性能の二次電池としては、例えば、リチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に、カーボンを負極活物質に用いたロッキングチェア型リチウムイオン電池の開発が進み、一部実用化されつつある。しかし、リチウムイオン電池は、カーボンをリチウムを貯蔵する負極活物質としているため、金属リチウムそのものを負極活物質に使用するリチウム電池本来の特徴が活かされていない。いまだ、リチウム金属を負極に用いる高容量のリチウム蓄電池が実用化されていないのは、充放電の繰り返しによって発生し、短絡の主原因になるリチウムのデンドライトの発生を抑えることが難しいためである。

20 【0004】 リチウムのデンドライトが成長して、負極と正極が短絡状態になった場合、電池の持つエネルギーが短時間で消費されることによって発熱し、電解液の溶媒が分解しガスを発生することによって内圧が高まり、仕舞には爆発又は発火といった事故を招いてしまう。この対策として、リチウムの反応性を抑えるため、負極にリチウム-アルミニウムなどのリチウム合金を用いる方法も提案されているが、サイクルが短いため広範囲な実用化には至っていない。

30 【0005】 一方、JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 22 (1992) 620-627には、表面がエッチングされたアルミニウム箔を、負極として用いたリチウム二次電池の報告が掲載されている。しかし、充放電サイクルを実用域まで繰り返した場合、アルミニウム箔が膨張収縮を繰り返し、亀裂が入ってしまい、集電性が低下するとともにデンドライトの成長が起これ、実用レベルで使用可能なサイクル寿命を有する二次電池は得られていない。

40 【0006】 したがって、リチウム二次電池では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長寿命化が強く望まれている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、リチウムイオンの挿入脱離反応を利用して充電と放電を行うリチウム二次電池において、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル寿命が長い二次電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

50 【課題を解決するための手段】 本発明の二次電池は、少

## 3

なくとも負極、セパレータ、正極、電解質、集電電極、電池ケースから形成された二次電池において、前記負極が、少なくとも負極が少なくともリチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しにくい金属のクラッド材から構成され、そのクラッド材のリチウムと合金を形成し易い金属側が電解質と接触しており、かつ電解質と接触するその表面にはカラム状の細孔が形成されており、その最表面には絶縁体層で被覆されていることを特徴とする。

## 【0009】

【作用】本発明では、負極が、少なくともリチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しにくい金属のクラッド材から構成され、負極の電解質と接する正極側がリチウムと合金を形成する金属層である。これにより、リチウムと合金を形成する金属層のみから構成された負極と異なり、充放電の繰り返しによって膨張収縮して負極が破壊され集電能が低下することはない。その結果、充放電効率の低下が抑えられる。したがって、高エネルギー密度で長寿命のリチウム二次電池が実現できる。

【0010】加えて、本発明では、負極表面にカラム状の細孔を有することによって、充電時に析出するリチウムの空間を確保し、析出したリチウムの電解質を溶解した溶媒との接触する面積を低減することができる。その結果、析出するリチウムと電解液中の溶媒との反応を低下させ、リチウムのデンドライト成長及び析出リチウムの脱落を抑制できる。また、負極の比表面積が増すので、充電時の実質的な電流密度を低下することもでき、リチウムのデンドライト成長を抑えることができる。したがって、充放電効率が高くサイクル寿命の長いリチウム二次電池を実現することが可能となる。

【0011】さらに、本発明では、カラム状の細孔が形成されている負極最表面が絶縁体層で被覆されるため、充電時に電界の集中する箇所が低減できる。その結果、充電時のリチウムのデンドライト析出を抑えることができる。したがって、リチウム二次電池の負極と正極間の短絡を防止できサイクル寿命を延ばすことが可能となる。

## 【0012】

【実施態様例】以下、本発明の実施態様例を、図1と図2を参照して説明する。図1(a)は、本発明の二次電池に用いた、少なくともリチウムと合金を形成する金属材とリチウムと合金を形成しにくい金属材のクラッド材から構成された負極の片面の断面を示す概念図である。図1(b)は、本発明の負極のカラム状細孔付近の拡大した断面を示す概念図である。負極の両表面がセパレータを介して正極と対向している電池の場合には、リチウムと合金を形成しにくい金属材をリチウムと合金を形成する金属材で挟んだサンドイッチ構造のクラッド材を採用する。図1の負極では、クラッド材104は集電部の

## 4

リチウムと合金を形成しにくい金属材100部分と、充放電でリチウムの析出溶解反応が起きる活性層であるリチウムと合金を形成する金属材101の部分から成り、表面上において正極（図示せず）と対向し電解液と接触している側にカラム状細孔102が多数設けられた構造体である。さらに、図1(b)のように電解液と接触している側の負極最表面には少なくとも絶縁体層103が設けられている。図2は、本発明の二次電池の断面を示す概念図であり、図2に示した負極201と、正極202、電解質203及びセパレータ204から構成されている。

【0013】〔負極〕本発明における負極としては、例えば、少なくとも、リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しにくい金属のクラッド材から構成され、電解質と接触するその表面にはカラム状の細孔が形成され最表面は絶縁体層で被覆されている。

【0014】以下では、負極の作成方法の一例について説明する。括弧付きの数字は、作成手順を示す。

(1) リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しにくい金属のクラッド材を準備する。

(2) 上記クラッド材の電池を形成した時に正極と対向する面に、カラム状の細孔を形成する。

(3) 上記表面に、絶縁体層を形成して負極を作製する。

【0015】上記(2)(3)の操作手順において、カラム状細孔と絶縁層の形成は同時に行うことも可能である。

【0016】〔リチウムと合金を形成する金属〕本発明の負極のリチウムと合金を形成する金属層は、充電時にリチウムと合金化して析出するリチウムの反対性を低下させてデンドライト成長を抑える役割を担っており、層間にリチウムを蓄えるカーボン材と比較してリチウムの貯蔵量が大きいので、高容量のリチウム二次電池を実現することができる。リチウムと合金を形成する金属としては、元素の周期表の2A族元素、3A族元素、4A族元素、2B族元素から選択される一種以上の元素から成る金属が適し、好適な例としてはアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金が挙げられる。なお本明細書での金属の周期表は昭和61年発行の化学便覧記載の1985年の物を用いて表示した。

【0017】上記アルミニウム合金はアルカリ土類金属(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)、Li、Ni、Co、Cu、Ti、Fe、Si、Zn、Cr、Geからなる群から選択された少なくとも一つ以上の元素とアルミニウムとの合金であり、上記マグネシウム合金はAl、Zn、Mn、Li、希土類(La、Ce等)アルカリ土類金属(Ca、Ba)、Ni、Cu、Co、Ti、Ge、Siからなる群から選択された少なくとも一つ以上の元素とマグネシウムとの合金が好ましく使用できる。

【0018】〔リチウムと合金を形成しにくい金属〕本

発明の負極のリチウムと合金を形成しにくい金属層は、集電を安定して行う役割を担っている。本発明の負極のリチウムと合金を形成する金属層で、充放電の繰り返しによるリチウムの析出溶出が起き膨張収縮で、疲労による破壊が起きても集電能が低下することがない。その結果として、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を実現することが可能になる。

【0019】リチウムと合金を形成しにくい金属元素としては、1B族元素、4B族元素、5B族元素、6B族元素、8族元素から選択される一種以上の元素が適し、  
10 好適な例としては銅、ニッケル、鉄、チタン、タングステン、モリブデン、クロム、白金が挙げられる。

【0020】〔リチウムと合金を形成する金属と合金を形成しにくい金属のクラッド材〕冷間圧接・拡散焼鈍法などの方法、あるいはメッキやスパッタリングなどの蒸着による金属層の積層にて製造される。本発明の好適なクラッド材の例としては、アルミニウム／銅、アルミニウム／ステンレススチール、アルミニウム／ニッケル・鉄合金、アルミニウム／チタンが挙げられる。アルミニウムの代わりに、アルミニウム合金、マグネシウム、  
20 マグネシウム合金を用いたクラッド金属材料も使用できる。

【0021】上記アルミニウム合金はA1に元素の周期表の2A族元素のアルカリ土類金属元素であるBe、Mg、Ca、Sr、Ba添加した合金を用いるのが良い。特に、密度を低下させるMgやBe元素が添加された合金、ヤング率を低下させるMgやCa元素が添加された合金を使用するのがより好ましい。密度を低下させることにより、充電時のリチウム析出による膨張を低減することができる。ヤング率を低下させることにより、リチウム析出時の膨張による疲労を低減することができる。  
30

【0022】〔カラム状細孔と絶縁体層〕本発明の負極のカラム状細孔は、充電時にリチウムの析出空間を造りだし膨張を抑える役割と、比表面積を増して実質的な電流密度を低下しリチウムのデンドライト成長を抑制する役割を担っている。これによって長寿命のリチウム二次電池が達成できる。

【0023】本発明の負極の絶縁体層は、負極表面の電解強度をより均一にし表面の反応性も下げることによって、充電時のリチウムのデンドライト成長を抑制する役割を担っている。  
40

【0024】カラム状細孔の構造は、電子顕微鏡、原子間力顕微鏡を用いて観察することができ、細孔径はリチウムイオンの直径である0.15nm以上で10μm以下、長さは充電時にリチウムがデンドライト状に析出してもでき、カラム長さとしては50μm以下が好ましい。

【0025】カラム状細孔と絶縁体層を同時に形成する方法としては、一つは前記クラッド材のリチウムと合金を形成する金属をエッチング溶解する電解液中で、前記  
50

クラッド材を陽極として、対極間に電流を流す、いわゆる陽極酸化の手法が採用できる。このとき電解液に、リチウムと合金を形成する金属がエッチング溶解される溶液を使用することが重要で、カラム構造の多数の細孔とポーラスな絶縁体皮膜が同時に形成される。この絶縁体皮膜が緻密に形成された場合には、充電時にリチウムイオンが負極のクラッド金属部に到達できないので蓄電を行うことができなくなる。上記電解液の好適な例としては、硫酸水溶液、りん酸水溶液、酢酸水溶液、フッ化水素酸水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、などが挙げられる。

【0026】カラム状細孔と絶縁体層を同時に形成する他の方法としては、リチウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、を含有するアルカリ溶液に浸漬し、40～100℃の加温処理することによって、細孔及び絶縁皮膜を形成する方法が採用できる。上記アルカリの例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、エチレンジアミンなどの有機アルカリが挙げられる。上記リチウム塩としてはLiClが、上記マグネシウム塩としてはMgCl<sub>2</sub>が、上記カルシウム塩としてはCaCl<sub>2</sub>が、挙げられる。上記ナトリウム塩としてはNaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、NaFが挙げられる。上記カリウム塩としてはKCl、KBrが挙げられる。さらに上記処理溶液の具体例としては、NaOH-LiNO<sub>3</sub>、NaOH-LiCl-Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、KCl-NaOH、NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-NaHCO<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub>-NaHCO<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-NaHCO<sub>3</sub>などの水溶液が挙げられる。上記処理前には、水酸化アルカリなどの水溶液に浸して自然酸化膜を除去する前処理を行うのが好ましい。

【0027】前記カラム状細孔と絶縁体層の絶縁皮膜を別々の手順で形成することも可能で、ホトリソグラフィ技術によりカラム状細孔を形成した後、絶縁体皮膜を形成する方法も採用できる。また、電解液中でアノード溶解させてもカラム状の細孔を形成することができる。上記絶縁体皮膜の形成方法としては、ゾルーゲル法による金属酸化物コーティング、スパッタリングやCVD  
(Chemical Vapor Deposition)法による絶縁膜の堆積、熱やプラズマによる酸化、フッ化水素酸などとの反応、が挙げられる。

【0028】本発明の負極表面に形成される絶縁皮膜の材質としては、電解液中で安定であることが必要で、金属酸化物や金属ハロゲン化物及び炭酸化合物が特に適しており、好適なものの例としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化鉄、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、及びこれらの混合物が挙げられる。

## 7

【0029】（正極）本発明における正極は、集電体、正極活物質、導電補助材、結着剤、などから構成されたものである。この正極は、正極活物質、導電補助材、及び結着剤などを混合したものを、集電体の表面上に成形して作製される。

【0030】正極に使用する導電補助剤としては、粉末状または繊維状のアセチレンブラックやケッチェンブラックなどの非晶質炭素、黒鉛、電池反応に不活性な金属が挙げられる。

【0031】正極に使用する結着剤としては、例えば、電解液が非水溶媒系の場合には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、又はポリフッ化ビニリデンやテトラフルオロエチレンポリマーのようなフッ素樹脂、が挙げられる。

【0032】正極に使用する集電体としては、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、正極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金が挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどの形状が採用できる。

【0033】正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属酸化物、又はリチウム-遷移金属硫化物が一般に用いられる。遷移金属酸化物や遷移金属硫化物の遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc、Y、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Auが挙げられる。特に、第一遷移系列金属であるTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuが好適に用いられる。

【0034】（セパレータ）本発明におけるセパレータは、負極と正極の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。

【0035】セパレータは、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレンなどポリオレフィン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはマイクロポア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若

## 8

しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

【0036】（電解質）本発明における電解質の使用法としては、次の3通りが挙げられる。

（1）そのままの状態で行う方法。

（2）溶媒に溶解した溶液として用いる方法。

（3）溶液にポリマーなどのゲル化剤を添加することによって、固定化したものとして用いる方法。

【0037】一般的には、溶媒に電解質を溶かした電解液を、多孔性のセパレータに保液させて使用する。

【0038】電解質の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

【0039】負極活物質がリチウムであるリチウム電池では、以下に示す電解質とその溶媒が、好適に用いられる。

【0040】電解質としては、例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ などの酸、リチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）とルイス酸イオン（ $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BPh}_4^-$ （Ph：フェニル基））から成る塩、およびこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、などの陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1，2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフルル、又は、これらの混合液が使用できる。

【0041】上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

【0042】電解液の漏洩を防止するために、電解液をゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、ポリエチレンオキサライド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどが用いられる。

【0043】（電池の形状と構造）本発明における電池の形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、

シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形の電池は、二次電池を収納する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0044】以下では、図3と図4を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図3は単層式扁平形電池の断面図であり、図4はスパイラル式円筒形電池の断面図を表している。

【0045】図3と図4において、300と400は負極集電体、301と401は負極活物質、303と403は正極活物質、305と405は負極端子（負極キャップ）、306と406は正極缶、307と407はセパレータ、310と410は絶縁パッキング、411は絶縁板、である。

【0046】以下では、図3や図4に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1) 負極活物質(301, 401)と成形した正極活物質(303, 403)の間に、セパレータ(307, 407)を挟んで、正極缶(306, 406)に組み込む。

(2) 電解質を注入した後、負極キャップ(305, 405)と絶縁パッキング(310, 410)を組み立てる。

(3) 上記(2)を、かしめることによって、電池は完成する。

なお、上述したリチウム電池の材料調製、および電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0047】(絶縁パッキング) 本発明における絶縁パッキング(310, 410)の材料としては、例えば、ポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図3と図4のように絶縁パッキングなどのガasketを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。

【0048】また、図4の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0049】(外缶) 本発明における外缶としては、電池の正極缶(306, 406)、及び負極キャップ(305, 405)が挙げられる。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

【0050】図3と図4では正極缶(306, 406)が電池ケースを兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶が電池ケースを兼用し

ない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0051】(安全弁) 本発明の電池には、電池の内圧が高まった時の安全弁として、安全弁が備えられている。図3と図4には図示されていないが、安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

10 【0052】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0053】(実施例1) 本発明では、図3に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。以下では、図3を参照して、電池の各構成物の作製手順と、電池の組み立てについて説明する。

【0054】(1) 負極302の作製手順

アルミニウム301と銅300のクラッド材の箔のアルミニウム表面の自然酸化膜を4wt(重量)%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング除去した後、20wt%硝酸水溶液で中和し水洗した。

電解液に12M(mol/l)の濃度の硫酸水溶液を用い、対向電極にグラッシーカーボン電極を用い、上記で処理したクラッド材を陽極として直流電界を印加し、上記クラッド材のアルミニウム面301を陽極酸化した後、水洗、アセトンとイソプロピルアルコールで洗浄して、減圧乾燥し負極302を形成した。走査電子顕微鏡からの観察では、直径0.1ミクロン以下の多数のカラム状細孔が陽極酸化したアルミニウム面に観察された。また、X線光電子分光(XPS)ではアルミニウム表面に酸化アルミニウムが形成されていることがわかった。

(2) 正極308の作製手順

電解二酸化マンガンを炭酸リチウムを、1:0.4のモル比で混合した後、800℃で熱処理して、リチウムマンガン酸化物を調製した。

上記において調製したリチウムマンガン酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉3wt(重量)%とポリフッ化ビニリデン粉5wt%を混合した後、N-メチルピロリドンを添加した。

上記で得られたペーストを、アルミニウム箔に塗布乾燥した後、150℃で減圧乾燥して正極308を作製した。

【0055】(3) 電解液307の作製手順

十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを、等量混合した溶媒を調製した。

上記で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M(mol/l)溶解したものを電解液として用い

た。

【0056】(4) セパレータ307

ポリエチレンの微孔セパレータを用いた。

【0057】(5) 電池の組み立て

負極302と正極308の間に電解液を保液したセパレータ307を挟み、チタンクラッドのステンレスチール材の正極缶306に挿入した。

上記で得られた正極缶306に、ポリプロピレンの絶縁パッキング310とチタンクラッドのステンレスチール材の負極キャップ305をかぶせ、かしめてリチウム二次電池を作製した。

【0058】以下では、作製した電池の性能評価について説明する。性能評価は、充放電サイクル試験において得られる、電池の単位体積当たりのエネルギー密度と、サイクル寿命について行った。

【0059】サイクル試験の条件は、正極活物質から計算される電気容量を基準として、1C(容量/時間の1倍の電流)の充放電と、30分の休憩時間からなるサイクルを1サイクルとした。電池の充放電試験は、北斗電工製HJ-106Mを使用した。なお、充放電試験は、充電より開始し、電池容量は3サイクル目の放電量とし、サイクル寿命は電池容量の60%を下回ったサイクル回数とした。リチウム電池の場合は、充電のカットオフ電圧を4.5V、放電のカットオフ電圧を2.5Vに設定した。

【0060】(実施例2)本例では、図3に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。負極の処理条件を変えた点が、実施例1とは異なる。

【0061】以下では、図3を参照して、電池の負極と正極の作製手順について説明する。

(1) 負極302の作製手順

アルミニウム301と銅300のクラッド材の箔のアルミニウム表面の自然酸化膜を4wt(重量)%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング除去した後、20wt%硝酸水溶液で中和し水洗した。

上記で処理したクラッド材の銅の面をマスクングして、0.2MのLiCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-NaHCO<sub>3</sub>-NaF水溶液に浸し煮沸した後、水洗し乾燥した。

上記処理したクラッド材を5Mの硫酸水溶液に浸しエッチング処理を施した後、水洗、アセトンとイソプロピルアルコールで洗浄して、減圧乾燥して負極302を作製した。

【0062】走査電子顕微鏡からの観察では、直径5ミクロン以下の多数のカラム状細孔がアルミニウム面に観察された。また、X線光電子分光(XPS)ではアルミニウム表面に酸化アルミニウムが形成されていることがわかった。

【0063】(2) 正極308の作製手順

実施例1と同じ手順で正極308を作製した。他の点は

実施例1と同様にした。

【0064】(実施例3)本例では、図3に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。負極のクラッド材にマグネシウム4wt%含有のアルミニウム合金301と銅300のクラッド材302を用いた点が、実施例1とは異なる。負極の作製手順は実施例1と同様にした。正極は実施例と同じものを使用した。他の点は実施例1と同様にした。

【0065】(実施例4)本例では、図3に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。負極のクラッド材にはカルシウム5wt%含有のアルミニウム合金301とニッケル300のクラッド材302を用いた。正極は実施例1と同じものを使用した。

【0066】(1) 負極302の作製手順

カルシウム5wt%含有のアルミニウム合金301とニッケル300のクラッド材302の箔のアルミニウム表面の自然酸化膜を4wt(重量)%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング除去した後、20wt%硝酸水溶液で中和し水洗した。

上記で処理したクラッド材の銅の面をマスクングして、0.5MのNaOH-LiNO<sub>3</sub>水溶液に浸し70℃10分間浸漬した後、水洗し乾燥した。

上記処理したクラッド材を12Mの濃度の硫酸水溶液の電解液に浸し、対向電極にグラッシーカーボン電極を用い、上記で処理したクラッド材を陽極として直流電界を印加し、上記クラッド材のアルミニウム面301を陽極酸化した後、水洗、アセトンとイソプロピルアルコールで洗浄して、減圧乾燥して負極302を形成した。

【0067】走査電子顕微鏡からの観察では、直径5ミクロン以下の細孔以外に0.1ミクロン以下の多数のカラム状細孔が陽極酸化したアルミニウム面に観察された。また、X線光電子分光(XPS)ではアルミニウム表面に酸化アルミニウムが形成されていることがわかった。他の点は実施例1と同様にした。

【0068】(実施例5)本例では、図3に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。負極の処理条件を変えた点が、実施例1とは異なる。

【0069】以下では、図3を参照して、電池の負極と正極の作製手順について説明する。

(1) 負極302の作製手順

アルミニウム301の片面に銅300をスパッタリングで積層した箔をアセトンとイソプロピルアルコールで洗浄し乾燥の後、ネガフォトレジストをアルミニウム面にスピナーで塗布し乾燥した。

上記で処理したフォトレジストを塗布したアルミニウム/銅箔を直径2ミクロンで間隔2ミクロンで配置したネガのドットパターンフォトマスクをマスクに、プロジェクション型露光機で露光した後、現像乾燥した。

上記処理したアルミニウム/銅箔をネガのドットパ

ターンのフォトレジストをマスクに、りん酸：硝酸：酢酸：水＝16：1：2：1のエッチング液でアルミニウムをエッチングした後、水洗し乾燥した。

上記 処理したアルミニウム／銅箔をRFグロー放電プラズマCVD装置に導入し真空排気した後、酸素ガスを30sccm流し、内圧を4pa（パスカル）に制御してアルミニウム面をプラズマ酸化した。

上記 処理したアルミニウム／銅箔のフォトレジストをアセトンとN，N－ジメチルホルムアミドで除去し、アセトンとイソプロピルアルコールで洗浄した後、減圧乾燥して負極302を作製した。

【0070】走査電子顕微鏡からの観察では、直径2ミクロンの多数のカラム状細孔がアルミニウム面に観察された。また、X線光電子分光（XPS）ではアルミニウム表面に酸化アルミニウムが形成されていることがわかった。

【0071】（2）正極308の作製手順  
実施例1と同じ手順で正極308を作製した。他の点は実施例1と同様にした。なお、実施例1～5では、正極

活物質として、負極の性能を評価するために、リチウム－マンガン酸化物を使用した。しかし、これに限定されるものでなく、リチウム－ニッケル酸化物、リチウム－コバルト酸化物、リチウム－バナジウム酸化物、など各種の正極活物質も採用できる。また、電解液に関しても、実施例1～5まで1種類のものを使用した。本発明はこれに限定されるものではない。

【0072】（比較例1）本例では負極としてアルミニウム箔を使用した点が実施例1と異なる。すなわち、本例では、実施例1における負極の作製手順の陽極酸化処理は実施しなかった。他の点は実施例1と同様にした。

【0073】表1は、実施例1～5と比較例1で作製したリチウム二次電池の性能評価についてまとめたものである。ただし、サイクル寿命と電池の単位体積当たりのエネルギー密度に関する実施例1～5の評価結果は、比較例1の値を1として規格化して記載した。

【0074】

【表1】

	サイクル寿命	エネルギー密度
実施例1	3.3	1.2
実施例2	2.7	1.1
実施例3	3.4	1.2
実施例4	3.4	1.2
実施例5	3.1	1.2

したがって、実施例1～5のリチウム二次電池を採用することによって、サイクル寿命を大幅に改善できる。加えて、エネルギー密度も向上できる。

【0075】また、ここで得られたサイクル寿命は、従来市販されているカーボン負極を用いたリチウム二次電池と同レベルであることが別途確認できた。エネルギー密度に関しては、比較例1のリチウム二次電池であっても、従来市販されているカーボン負極を有するリチウム二次電池より、50％以上優れていた。

【0076】よって、実施例1～5のリチウム二次電池は、従来市販されているカーボン負極を有するリチウム二次電池より優れた電池特性を有するものと判断した。

【0077】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、リチウムイオンの挿入脱離反応を利用したリチウム二次電池において、充放電に伴う負極の膨張収縮を極力抑えることができ、充放電の繰り返し時の集電能の低下も少なくてできる。その結果、サイクル寿命が長く、かつ、エ

ネルギー密度の高い、リチウム二次電池の作製が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池に用いた負極の断面を示す概念図である。

【図2】本発明のリチウム二次電池の断面を示す概念図である。

【図3】単層式扁平形電池の断面図である。

【図4】スパイラル式円筒型電池の断面図である。

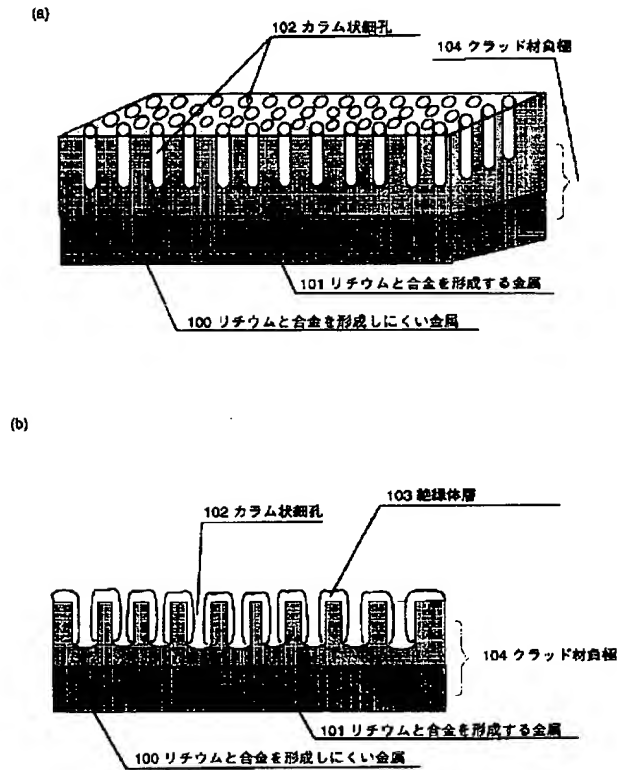
【符号の説明】

- 100 リチウムと合金を形成しにくい金属
- 101 リチウムと合金を形成する金属
- 102 カラム状細孔
- 103 絶縁体層
- 104 クラッド材負極
- 201, 302 負極
- 202, 308 正極
- 203 電解質

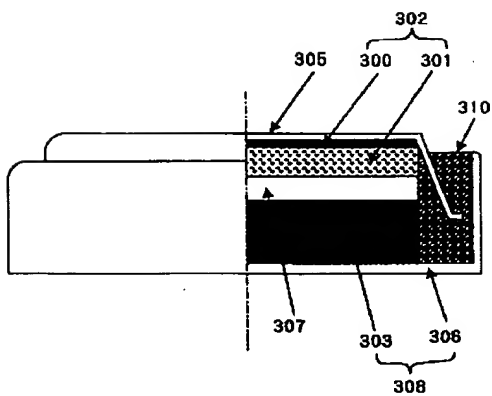
15

- 204 セパレータ  
 205 負極端子  
 206 正極端子  
 207 電池ケース  
 300, 400 負極集電体  
 301, 401 負極活物質  
 303, 403 正極活物質

【図 1】



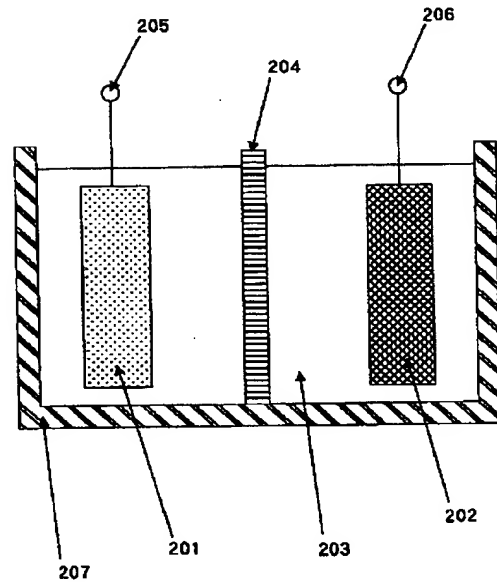
【図 3】



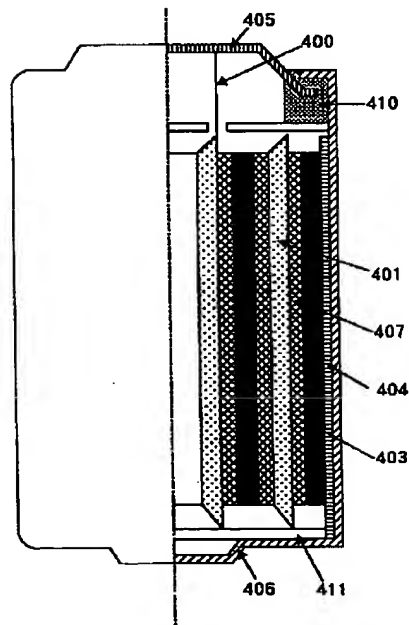
16

- 305, 405 負極キャップ (負極端子)  
 306, 406 正極缶 (正極端子)  
 307, 407 電解液を保持したセパレータ  
 310, 410 絶縁パッキング  
 404 正極集電体  
 411 絶縁板

【図 2】



【図 4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**